

# *Pesquisas em Geociências*

<http://seer.ufrgs.br/PesquisasemGeociencias>

---

## **Processos Magmáticos: II - Métodos de Quantificação**

*Nelson Vieira Junior*

*Pesquisas em Geociências*, 17 (1-2): 53-61, Set./Dez., 1990.

Versão online disponível em:

<http://seer.ufrgs.br/PesquisasemGeociencias/article/view/21382>

---

Publicado por

## **Instituto de Geociências**

---



## **Portal de Periódicos UFRGS**

UNIVERSIDADE FEDERAL  
DO RIO GRANDE DO SUL

---

### **Informações Adicionais**

**Email:** [pesquisas@ufrgs.br](mailto:pesquisas@ufrgs.br)

**Políticas:** <http://seer.ufrgs.br/PesquisasemGeociencias/about/editorialPolicies#openAccessPolicy>

**Submissão:** <http://seer.ufrgs.br/PesquisasemGeociencias/about/submissions#onlineSubmissions>

**Diretrizes:** <http://seer.ufrgs.br/PesquisasemGeociencias/about/submissions#authorGuidelines>

---

Data de publicação - Set./Dez., 1990

Instituto de Geociências, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, RS, Brasil

## Processos Magmáticos: II - Métodos de Quantificação

NELSON VIEIRA JÚNIOR

Instituto de Geociências, UFRGS. Caixa Postal 15001.CEP 91500 Porto Alegre, RS, Brasil

(Recebido em 17/08/90. Aceito para publicação em 20/12/90.)

**Abstract** — The principal methods for quantification of magmatic processes are reviewed (fractional crystallization, partial melting, assimilation/ magma mixing and assimilation plus fractional crystallization). Problems of each method and their representativity in terms of magmatic trend are also discussed.

**Resumo** — Neste artigo são revisados os principais métodos para quantificação de processos magmáticos (cristalização fracionada, fusão parcial, mistura de fases e assimilação mais cristalização fracionada). São discutidos também os problemas inerentes a cada método, bem como sua representatividade em função do trend magmático.

### INTRODUÇÃO

O estudo petrogenético de qualquer associação ígnea pode ser reduzido às relações genéticas entre os vários tipos litológicos e/ou sua evolução tecto-magmática nas coordenadas espaço-tempo. Em quaisquer dos casos, é imprescindível a caracterização dos processos magmáticos atuantes, onde sua exequibilidade é determinada através da quantificação dos mesmos.

Em artigo anterior (Vieira Júnior, 1990a) foi realizada uma revisão sobre as formas de identificação de processos magmáticos a partir de dados geoquímicos. Neste trabalho serão revisados os principais métodos disponíveis para quantificação dos processos de cristalização fracionada, fusão parcial, mistura de fases e cristalização fracionada mais mistura de fases (AFC) utilizando dados químicos.

### OS MÉTODOS DIRETO E INVERSO

A atuação de qualquer processo magmático sobre um determinado magma pode ser generalizada da seguinte forma:

$$A \cdot (P \cdot I) = B \quad (1)$$

onde A é magma original, P é o processo magmático atuante, I é o grau de intensidade deste processo sobre A e B é o magma resultante. Num enfoque estritamente geoquímico, A e B podem ser representados pela composição química em elementos maiores e traço. A relação (1) pode ser lida como sendo a composição química (elementos maiores e traço) de A sendo transformada na de B pelo processo P de intensidade I.

Nesta simples relação o único fator conhecido é B. O processo P atuante pode ser identificado através de diagramas conforme Vieira Júnior (1990) restando ainda, como incógnitas, A e I. É evidente, portanto, que, na avaliação de qualquer processo magmático, o número de incógnitas será sempre maior que o número de

variáveis conhecidas, tornando a relação (1) indeterminada.

Seja, por exemplo, o processo de cristalização fracionada sobre elementos traço que obedeçam à Lei de Rayleigh:

$$C_L^i = C_o^i F^{(D^i - 1)} \quad (2)$$

onde  $C_L^i$  = concentração do elemento traço "i" no líquido mais diferenciado;  $C_o^i$  = concentração do elemento traço "i" no líquido mais primitivo; F = fração de líquido remanescente e  $D^i$  = coeficiente de distribuição global do elemento traço "i" entre as fases fracionadas e o líquido. No caso de uma seqüência de amostras relacionadas entre si por este processo, ter-se-á também uma seqüência de  $C_L^i$ , onde a variação deste último será dependente de F e  $D^i$ . Supondo-se  $D^i$  constante para um determinado intervalo composicional e considerando-se  $C_o^i$  como sendo a concentração do elemento "i" na amostra mais básica, e  $C_L^i$  a concentração de "i" na amostra mais diferenciada, ter-se-á  $C_L^i$  como função de F. Neste caso, tem-se duas incógnitas: a constante  $D^i$  e a variável F. Nestas condições, a quantificação do processo em foco através da resolução da equação (2) pode ser avaliada mediante duas formas: direta e inversa.

A forma direta consiste em arbitrarmos diferentes valores de F e  $D^i$  de forma a satisfazer a equação (2). Logicamente, existem infinitas combinações de F e  $D^i$  de forma que  $C_o^i \cdot F^{(D^i - 1)}$  seja igual a  $C_L^i$ . Entretanto, dois aspectos devem ser levados em consideração quando da escolha dos valores F e  $D^i$ : a coerência interna dos resultados e sua universalidade. Quanto ao primeiro quesito, os valores de F e  $D^i$  devem situar-se dentro dos limites já estabelecidos na literatura. Por exemplo, se o elemento traço considerado for La,  $D^{La}$  não pode ser um número elevado, uma vez que o coeficiente de distribuição do La ( $K_d^{La}$  para a maioria das fases minerais passíveis de serem fracionadas é menor que a unidade). Somente fases minerais acessórias como apatita, epidoto ou esfeno apresentariam  $K_d^{La}$  elevados. Assim se  $D^{La}$



fosse igual a 5, tratando-se de uma rocha básica, a apta deveria perfazer pelo menos 15% dos minerais fracionados, o que não é razoável do ponto de vista petrológico.

O quesito da universalidade pode ser facilmente apreendido se for considerado que o valor de  $F$  encontrado para um elemento em uma amostra deve ser o mesmo para qualquer elemento na mesma amostra. Assim  $F$ , constitui-se em um parâmetro intensivo que deve ser constante para qualquer elemento considerado num mesmo intervalo composicional. Por outro lado,  $D_i$  representa um parâmetro descritivo, variável para cada elemento traço.

Métodos inversos são há muito usados em outras áreas do conhecimento e possuem como objetivo básico determinar as condições iniciais de um dado processo a partir tão somente de suas características finais.

Retornando-se à relação (1), conhecendo-se P, poder-se-ia, a partir de B, determinar-se I e A. O procedimento utilizado baseia-se nas técnicas de inversão de Monte Carlo (Keilis-Borok & Yanovskaia, 1967), assim chamadas por terem sido inicialmente desenvolvidas para jogos no cassino homônimo. Minster *et al.* (1977) e Minster & Allègre (1978) foram os primeiros autores a introduzir este procedimento em petrologia ígnea para os processos de cristalização fracionada e fusão parcial, respectivamente. Mais recentemente, Mantovani & Hawkesworth (1988) apresentaram um modelo de inversão para o processo de cristalização fracionada mais assimilação (AFC).

A apresentação completa de tais métodos, dada a sua complexidade e variação em relação a cada processo, foge ao escopo deste trabalho. O procedimento geral utilizado consiste em estimar-se os parâmetros envolvidos em um dado processo através de um conjunto de equações, de forma a obter-se a melhor concordância com os dados observados. Uma vez que o sistema de equações é indeterminado, a estimativa é feita utilizando-se o método de máxima probabilidade numa forma interativa.

Neste artigo, o termo "método inverso" será utilizado num sentido amplo, abrangendo qualquer procedimento que, utilizando um conjunto de dados, obtenha um ou mais parâmetros do processo avaliado. Desta forma, incluiu-se sob este termo outros procedimentos igualmente eficazes, porém mais simples, capazes de remover as indeterminações normalmente existentes.

## MÉTODOS DIRETOS

## MÉTODOS DE BALANÇO DE MASSA

Um balanço de massa, numa acepção genérica e simplista, consiste em somarmos ou subtrairmos uma quantidade de X a A para resultar em B. É de fácil verificação que, em petrologia ígnea, tal método possui um uso potencial significativo, desde que a maioria dos processos magmáticos atuantes consistem na adição/subtração de uma determinada composição. Entretanto, a aplicabilidade de um balanço de massa estará restrita

àqueles casos em que o processo magmático atuante constitui uma função linear.

Como já apresentado por Vieira Júnior (1990a) processos como cristalização fracionada e fusão parcial, quando da utilização do espaço dos elementos maiores, apresentam-se como funções lineares. Quando da utilização do espaço dos elementos traço, tais processos operam como funções hiperbólicas, exponenciais, etc. Por outro lado, o processo de mistura de fases (mistura de magmas, assimilação ou contaminação) constitui uma função linear, seja para elementos maiores, seja para elementos traço.

Assim sendo, métodos de balanço de massa serão utilizados basicamente para elementos maiores, visto que os elementos traço possuem sua distribuição controlada por um conjunto de fatores que operam de modo não linear, exceção feita ao processo de mistura de fases.

## Equações lineares

Este método consiste na resolução simultânea de  $n$  equações lineares com  $n$  incógnitas, obedecendo à forma geral de:

[illegible]



te;  $M_e^j$  = concentração do elemento "j" nos minerais fracionados e  $M_o^j$  = concentração do elemento "j" no magma mais primitivo.

Supondo-se  $n$  fases minerais fracionadas ( $\alpha$ ,  $\beta$ , etc.) e um conjunto de elementos maiores "i", "j", ... "k", a equação (4) pode ser escrita na forma de (Hofmann & Feigenson, 1983):

$$\begin{aligned} M_1^i F + C_\alpha^i W_\alpha + C_\beta^i W_\beta + \dots &= M_o^i \\ M_1^j F + C_\alpha^j W_\alpha + C_\beta^j W_\beta + \dots &= M_o^j \\ \dots &\dots \\ M_1^k F + C_\alpha^k W_\alpha + C_\beta^k W_\beta + \dots &= M_o^k \end{aligned} \quad (5)$$

Onde  $C_{\alpha,\beta,\dots}^{i,j,k}$  = concentração do elemento maior "i", "j", ... "k" nas fases fracionadas  $\alpha$ ,  $\beta$ , etc.;  $M_1^{i,j,k}$  = concentração dos elementos "i", "j", "k" no líquido mais diferenciado;  $M_o^{i,j,k}$  = concentração dos elementos "i", "j", ... "k" no magma menos diferenciado;  $W_{\alpha,\beta,\dots}$  = proporções relativas das fases  $\alpha$ ,  $\beta$ , etc. que integram o cumulado de tal forma que  $W_\alpha + W_\beta + \dots = (1 - F)$ .

Para que este sistema seja solúvel, os valores de  $M_1^{i,j,k}$ ,  $M_o^{i,j,k}$  e  $C_{\alpha,\beta,\dots}^{i,j,k}$  deverão ser conhecidos, sobrando como incógnitas  $F$  e os vários  $W$  para cada mineral ( $W_\alpha$ ,  $W_\beta$ , etc.). Assim, é conveniente tratar-se com alguma extensão os critérios utilizados para escolha destes valores.

*Escolha das amostras inicial e final* - A amostra mais básica ( $M_o^{i,j,k}$ ) e a mais diferenciada ( $M_1^{i,j,k}$ ) deverão ser colineares em diagramas de variação, implicando desta forma, num mesmo  $D^{i,j,k}$  e, portanto, numa assembléia fracionada constante. Obviamente, esta última consequência constitui-se em uma aproximação, visto que minerais que constituem solução sólida apresentarão uma variação contínua em sua composição. Portanto, recomenda-se que a avaliação seja feita em passos, para pequenos intervalos composicionais. Seja, por exemplo, o diagrama de variação esquematicamente repre-

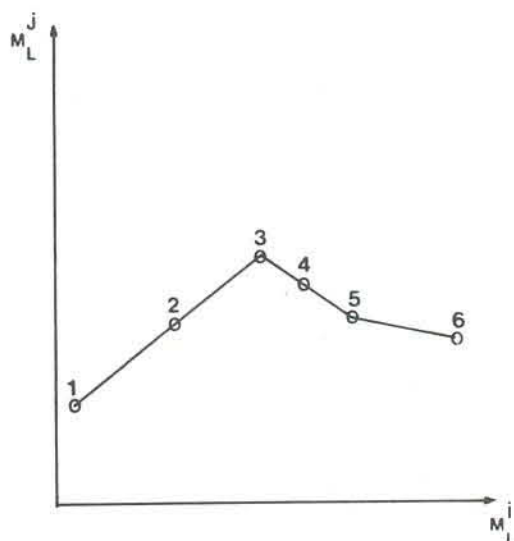


Figura 1 — Diagrama de variação esquemático constituído por três segmentos de reta. As quebras no trend indicam mudanças discretas em minerais fracionados. Os números de 1 a 6 indicam os sucessivos passos para avaliação do processo de cristalização fracionada.

sentado na figura 1. O mesmo é constituído por três segmentos de reta, indicando variações discretas na assembléia fracionada. Os círculos sugerem aquelas amostras que deveriam ser tomadas sequencialmente para avaliação de cristalização fracionada. A sequência de avaliação seria 1 → 2, 2 → 3, 3 → 4, 4 → 5 e 5 → 6. Observe-se que a não adoção de tais critérios poderá levar a resultados corretos matematicamente, porém sem qualquer significado geológico.

*Escolha dos minerais fracionados* — Esta deve basear-se fundamentalmente em dados petrográficos, sendo de difícil aceitação o fracionamento de minerais sem expressão modal. Assim é necessário um detalhado estudo petrográfico, incluindo ordem de cristalização, no sentido de estabelecer-se as fases cristalinas passíveis de serem fracionadas. Uma vez escolhido o provável conjunto de minerais tem-se outro problema: a composição das fases escolhidas. Esta pode ser retirada da literatura (cotejando-se com a identificação petrográfica) ou, mais rigorosamente, através de análise por microsonda eletrônica. Para fases que constituam solução sólida perfeita (e.g. plagioclásios, olivinas, etc.), deve-se executar uma média das composições em equilíbrio com as amostras inicial e final anteriormente selecionadas. O número máximo de óxidos a serem utilizados (= número de equações) deve ser igual ao número de fases fracionadas mais um (= número de incógnitas). Portanto, se o número de fases fracionadas é restrito, a avaliação do processo será prejudicada, uma vez que contabilizará um número restrito de óxidos. Para que tal situação seja contornada é aconselhável que, para aqueles minerais que constituam solução sólida, sejam empregadas as composições dos membros finais (An e Ab em plagioclásios, Fo e Fa em olivinas, etc.). Desta forma, o número de fases fracionadas será aumentado (aumentando-se, por conseguinte, o número de equações) ocasionando, portanto, uma maior representatividade da quantificação efetuada. Por outro lado, isto permite que, a partir dos resultados encontrados, encontre-se a composição (teor de An, teor de Fo, teor de En, etc.) da solução sólida fracionada, a qual deve coincidir com a composição média observada. Assim, pode-se eliminar soluções espúrias, advindas de fases fracionadas inadequadas e/ou não atuação dos processos de cristalização fracionada.

Uma vez obtidos os resultados coerentes a partir da solução simultânea de equações como (5), o valor de  $F$  encontrado deve ser igualmente aplicável (para as amostras inicial e final selecionadas) aos elementos traço. Da mesma forma, as proporções relativas de fases fracionadas ( $W_\alpha$ ,  $W_\beta$ , etc.) encontradas deverão ser igualmente aplicáveis ao cálculo do  $D^i$ , o qual é representado por:

$$D^i = K_\alpha^i W_\alpha + K_\beta^i W_\beta + \dots \quad (6)$$

onde  $K_\alpha^i$  são os coeficientes de participação do elemento traço "i" e as fases fracionadas  $\alpha$ ,  $\beta$ , etc. As-



sim, a equação (2) deverá ser solúvel com os valores encontrados previamente.

Deve-se ressaltar que a solução por elementos maiores não será sensível a outras fases acessórias que possam também ser fracionadas. Este seria o caso para magmas ácidos, do fracionamento de proporções mínimas de minerais acessórios como epidoto, zircão, etc, que tenderão a afetar elementos traço como Zr, La, etc. Neste sentido, se os parâmetros encontrados ( $F$  e  $W_{\alpha, \beta}$ ) forem aplicáveis para determinados elementos traço e não o forem para outros, talvez o fracionamento de acessórios seja requerido. Por outro lado, as proporções exigidas dos mesmos poderão ser irrealisticamente elevadas, o que pode implicar em outros processos magmáticos superpostos seletivamente atuantes sobre elementos traço incompatíveis. Esta mesma conclusão pode ser aventada quando os elementos traço como um todo não se mostrarem coerentes com os parâmetros obtidos a partir dos elementos maiores. Feições de desacoplamento entre elementos maiores e traço podem estar relacionadas ou a não atuação do processo em foco ou ainda, a processos de recarga periódica de uma câmara fracionada (O'Hara, 1977; O'Hara & Mathews, 1981).

#### Fusão parcial

Para modelagem do processo de fusão parcial em elementos traço, se faz necessário conhecer tanto a assembléia de minerais existentes na rocha fonte antes da fusão (para cálculo do  $D^i$ ), como as proporções de fusão que cada mineral contribui (para cálculo do  $P^i$ ). Esta última condição pode ser contornada se, em vez de utilizarem-se as proporções de minerais antes da fusão, forem empregadas as proporções de minerais remanescentes em equilíbrio com a fusão (Shaw, 1970). A melhor maneira de obter-se tais dados é através de um conjunto de equações lineares que modele a fusão de uma rocha fonte (previamente estabelecida). Assim, pode-se escrever um conjunto de equações lineares do tipo (Vieira Júnior & Roisenberg, em prep.):

$$\begin{aligned} M_1^i F + C_\alpha^i W_\alpha + C_\beta^i W_\beta + \dots + R_o^i \\ M_1^j F + C_\alpha^j W_\alpha + C_\beta^j W_\beta + \dots = R_o^j \\ \dots \dots \dots \\ M_1^k F + C_\alpha^k W_\alpha + C_\beta^k W_\beta + \dots = R_o^k \end{aligned} \quad (7)$$

onde  $M_1^{i,j,k}$  = concentração dos elementos maiores "i", "j", ... "k" na fusão resultante;  $C_{\alpha,\beta}^{i,j,k}$  = concentração dos elementos maiores "i", "j", ... "k" nas fases minerais  $\alpha$ ,  $\beta$ , etc. da rocha fonte em equilíbrio com a fusão  $M_1^{i,j,k}$ ;  $F$  = grau de fusão parcial e  $R_o^{i,j,k}$  = concentração dos elementos maiores "i", "j", ..., "k" na rocha fonte.

Selecionando-se convenientemente as fases minerais ocorrentes na rocha original, pode-se, através da solução simultânea das equações (7), obter-se o grau de fusão e as proporções relativas das fases  $\alpha$ ,  $\beta$ , etc em equilíbrio com a fusão gerada. As mesmas considerações para cristalização fracionada, resguardadas as di-

ferenças inerentes, são aqui também válidas. Assim, os minerais envolvidos, quando constituindo soluções sólidas, devem ser contabilizados na forma de seus membros finais. É importante ressaltar que, neste caso, uma vez que a fusão é parcial, a composição dos minerais deve ser sensivelmente mais enriquecida naqueles componentes refratários. Como exemplo, para plagioclásios, o mineral residual deverá ser enriquecido em anortita, uma vez que os componentes de baixa temperatura (Si e Na) entrariam preferentemente na fusão. Outro cuidado a ser tomado diz respeito à própria limitação do método, pois a avaliação do processo de fusão parcial através das equações (7) só é possível se o processo de fusão for invariante, ou seja, todas as fases originalmente presentes persistem como fases residuais.

De posse dos parâmetros obtidos através dos elementos maiores, pode-se verificar se os mesmos são coerentes com as concentrações dos elementos traço, aplicando-se a formulação correspondente (*batch melting, rayleigh melting, incremental batch melting, etc.*). Mais uma vez, o desacoplamento entre elementos maiores e traço pode estar relacionado a uma infinidade de fatores como superposição de outros processos magmáticos, processos mais complexos de fusão parcial (e.g. *incremental batch melting*) ou, não exequibilidade do processo de fusão parcial.

#### Mistura de fases

O termo mistura de fases abrange aqui processos como assimilação, mistura de magmas, etc., os quais são indistinguíveis do ponto de vista matemático. Como apresentado anteriormente, qualquer processo de mistura de fases, tanto para elementos maiores quanto para elementos traço, constitui-se em uma função linear. A relação de mistura para um elemento qualquer pode ser escrita na forma de:

$$C_m^i = C_p^i (1 - F) + C_d^i F \quad (8)$$

onde  $C_m^i$  = concentração do elemento i no magma resultante;  $C_p^i$  = concentração do elemento i no magma original;  $F$  = percentagem de assimilação e  $C_d^i$  = concentração do elemento i no contaminante ou magma misturado d. Desta forma, é evidente que, para montar-se um sistema de equações, o número máximo de equações permitido seria igual a dois, tornando a avaliação não prática. Porém, para os processos de assimilação, contaminação ou mesmo mistura de magmas, claro está que não se possui, em geral, nenhuma restrição para impor-se à composição do contaminante, assimilado ou magma misturado. Isto se deve ao fato de que tais composições são geradas, na maior parte das vezes, como fusão parcial de rochas pré-existentis (e.g. encaixantes), onde se desconhece também o grau de fusão envolvido. Assim, como no caso de fusão parcial, pode-se escrever um sistema de equações lineares, para elementos maiores, considerando-se a composição mineralógica das rochas que fundiram na forma de (Vieira Júnior, em prep.):



$$\begin{aligned} M_o^i(1-F) + C_{\alpha}^i W_{\alpha} + C_{\beta}^i W_{\beta} + \dots &= M_l^i \\ M_o^j(1-F) + C_{\alpha}^j W_{\alpha} + C_{\beta}^j W_{\beta} + \dots &= M_l^j \\ \dots &\dots \\ M_o^k(1-F) + C_{\alpha}^k W_{\alpha} + C_{\beta}^k W_{\beta} + \dots &= M_l^k \end{aligned} \quad (9)$$

onde  $M_0^{i,j,k}$  = concentração dos elementos "i", "j", ..., "k" no magma original (não contaminado ou não misturado);  $M_1^{i,j,k}$  = concentração dos elementos "i", "j", ..., "k" no magma resultante;  $F$  = proporção de assimilação;  $C_{\alpha,\beta}^{i,j,k}$  = concentração dos elementos "i", "j", ..., "k" nas fases  $\alpha$ ,  $\beta$ , etc.;  $W_{\alpha,\beta} \dots$  = proporção em peso das fases  $\alpha$ ,  $\beta$ , etc. que integram a fusão (incógnitas) onde  $W_{\alpha} + W_{\beta} + \dots = F$ .

Importa ressaltar que as fases minerais  $\alpha$ ,  $\beta$ , etc. são aquelas constantes na rocha original pré-fusão. Disto depreende-se que, para minerais que constituam solução sólida, só poderão ser usadas as composições de seus membros finais. Isso se deve ao fato de que as frações em peso  $w_\alpha$ ,  $w_\beta$ , etc., correspondem às proporções destes minerais que contribuíram para a fusão. Assim, ao contrário da fusão parcial, as composições finais obtidas deverão ser empobrecidas naqueles componentes refratários (e.g. ricos em albita no caso de plagioclásios).

Os dados aí obtidos poderão ser empregados para elementos traço utilizando-se a equação (8). O desacomplamento entre elementos maiores e traço, se houver, deverá ser entendido como a não atuação do processo e/ou uma má escolha das fases minerais.

## Cristalização fracionada mais assimilação (AFC)

Equações para modelagem do processo AFC para elementos traço e/ou isotópicos foram introduzidos por DePaolo (1981). Desde que o formalismo não pode ser estendido aos elementos maiores, a avaliação deste processo torna-se incompleta. Entretanto, através de um conjunto de equações lineares, o processo AFC pode também ser monitorado através dos elementos maiores (Vieira Junior & Roisenberg em *preparação*). As equações lineares ganhariam a seguinte forma:

$$\begin{aligned} M_1^i F' + C_{\alpha}^i W_{\alpha} + C_{\beta}^i W_{\beta} + \dots + R^i P &= M_o^i \\ M_1^j F' + C_{\kappa}^j W_{\kappa} + C_{\eta}^j W_{\eta} + \dots + R^j P &= M_o^j \\ \vdots &\vdots \\ M_1^k F' + C_{\omega}^k W_{\omega} + C_{\varphi}^k W_{\varphi} + \dots + R^k P &= M_o^k \end{aligned} \quad (10)$$

onde  $R^{i,j,k}$  = concentração dos elementos "i", "j", ..., "k" no contaminante (rocha sólida) ou magma misturado, e  $P$  = proporção de mistura ou assimilação.  $F' = W_{\alpha} + W_{\beta} + \dots + P + F$ . Demais símbolos como em (5).

Observe-se que, quando da solução do sistema (10), o valor de  $P$  deverá ser sempre negativo. A ocorrência de um ou mais valores positivos de  $P$  implicaria ou na não ocorrência do processo, ou em uma má escolha das composições do contaminante/magma

misturado (R) e/ou das fases fracionadas (C). As mesmas recomendações e cuidados levantados para o processo de cristalização fracionada são aqui igualmente aplicáveis.

### Mínimos quadrados

Em petrologia ígnea, este método foi introduzido por Wright & Doherty (1970) e possui a mesma aplicabilidade e lógica do método de equações lineares. Considere-se como exemplo um conjunto de equações lineares como (5) para um processo de cristalização fracionada em elementos maiores. Somente quando o número de incógnitas for igual ao número de equações, o sistema será determinado, possibilitando sua solução pelo método anterior. Se o número de fases fracionadas for igual a 5, serão necessárias 6 equações para tornar o referido sistema determinado. Entretanto, isto possibilitaria o uso de somente 6 óxidos, quando, em geral, tem-se 10. Neste caso, o sistema pode ser satisfatoriamente solvido pelo método dos mínimos quadrados.

Retornando-se ao exemplo anterior, a solução simultânea destas equações para  $F$  e  $W \propto \beta \dots$ , fará com que exista um resíduo, em cada equação, para que as igualdades em (5) sejam estabelecidas. Assim, cada equação de (5) poderia ser escrita na seguinte forma:

$$M_1^i F + C_2^i W_2 + C_3^i W_3 + \dots - M_0^i = R_i \quad (11)$$

onde  $R^i$  corresponderia ao resíduo necessário para que a equação fosse verdadeira para  $i$ . Uma vez que é praticamente impossível encontrar-se valores de  $F$ ,  $W_1$ ,  $W_2$  etc., que satisfaçam as equações do tipo (5), tal que todos os resíduos sejam zero, a melhor solução será aquela que minimize todos os valores de  $R$ . Para tanto é criada uma função do somatório dos quadrados de  $R$ , que deve ser minimizada. O procedimento, embora extenso, pode ser facilmente executado utilizando-se técnicas computacionais. Nesse âmbito, é importante ressaltar-se o programa de Stormer & Nicholls (1978) que, através dos mínimos quadrados, realiza cálculos para cristalização fracionada e mistura de fases (assimilação ou mistura de magmas).

O melhor resultado será aquele que possuir a menor soma dos quadrados dos resíduos ( $\sum \epsilon^2$  ou  $R^2$ ). Portanto, os resultados obtidos, embora não tão precisos quanto aqueles das equações lineares, também não são tão afetados pelo erro analítico. Por outro lado, ao contrário do que ocorre no método de equações lineares, o aumento do número de fases tende a diminuir a soma dos quadrados dos resíduos, fazendo com que os resultados com elevado grau de incerteza sejam tomados como resultados de boa qualidade.

A par destas considerações, o autor é de opinião que tal método, devido ao seu caráter estatístico quando da avaliação dos resultados, possui, num cômputo geral, maiores desvantagens em relação ao das equações lineares. Com efeito, o método das equações lineares, além de sua precisão absoluta e inequívoca veracidade (num



sentido matemático), possui uma grande flexibilidade quanto à aplicação a problemas petrológicos. Adicione-se a isto a facilidade de avaliação, a qual não exige mais que uma calculadora programável para resolução das expressões.

## MÉTODOS INVERSOS

### CRISTALIZAÇÃO FRACIONADA

#### O método de Allègre *et al.* (1977)

Este método utiliza um diagrama de um elemento traço "i" versus um elemento traço "j" (x) onde  $D^i = 0$  e  $D^j \neq 0$ . Numa escala log-log, o processo em foco obedece uma reta na forma de:

$$\log C_i^j = \log C_o^i + (D^i - 1) \log C_o^j - (D^i - 1) \log C_i^j \quad (12)$$

onde  $C_i^j$  = concentração do elemento "i" ou "j" no líquido mais diferenciado e  $C_o^j$  = concentração do elemento "i" ou "j" no líquido mais primitivo.

Nestas condições, a inclinação da reta é dada por  $(1 - D^i)$ . Executando-se uma regressão linear num gráfico deste tipo, através dos mínimos quadrados, pode-se obter o valor do coeficiente de distribuição global ( $D^i$ ) para qualquer elemento traço. Assim, na equação (2), a única incógnita será F, cujo valor poderá ser cotejado com aquele encontrado pelo método das equações lineares num mesmo intervalo composicional. Alternativamente, pode-se escrever um conjunto de equações lineares do tipo (6), uma para cada óxido (Allègre *et al.*, 1977). De uma forma ou de outra, pode-se encontrar o conjunto de minerais fracionados.

Importa ressaltar que em tal diagrama, cada segmento de reta deve ser avaliado separadamente, visto as variações de inclinação representarem mudanças no D do elemento considerado.

#### O método de Vieira Júnior (1990a)

Este método utiliza um diagrama de um elemento maior ( $M_i^j$ ) versus um elemento traço qualquer ( $C_i^j$ ). Neste caso, ter-se-á uma hipérbole do tipo:

$$C_i^j = C_o^j \left[ (M_o^j - M_e^j) / (M_i^j - M_e^j) \right]^{(D^i - 1)} \quad (13)$$

onde os símbolos são como em (4) e (12).

Aplicando-se o logaritmo a ambos os lados da equação, tem-se:

$$\log C_i^j = (1 - D^i) \log (M_i^j - M_e^j) + (D^i - 1) \log (M_o^j - M_e^j) + \log C_o^j \quad (14)$$

a qual fornece uma linha reta com coeficiente angular igual a  $(1 - D^i)$ . Observa-se que a ordenada é uma variável transformada representada por  $\log (M_o^j - M_e^j)$  e que as únicas duas incógnitas são  $M_e^j$  e  $D^i$ , uma vez que  $M_o^j$  e

$C_o^j$  correspondem aos valores em qualquer amostra mais primitiva. Rearranjando os termos em (14) e aplicando novamente o logaritmo, obtém-se:

$$\log (\log (C_i^j / C_o^j)) = \log (D^i - 1) + \log (\log (M_o^j - M_e^j) / (M_i^j - M_e^j)) \quad (15)$$

Esta função também é uma linha reta onde  $\log (\log (M_o^j - M_e^j) / (M_i^j - M_e^j))$  corresponde a "x" e  $\log (\log (C_i^j / C_o^j))$  corresponde a "y". Observe-se que o coeficiente angular é igual a 1 e a intersecção com o eixo das abcissas é igual a  $\log (D^i - 1)$ . Desta forma, embora  $D^i$  e  $M_e^j$  permaneçam como incógnitas, o coeficiente angular da função (15) é conhecido, possibilitando o ajuste dos dados pelo método dos mínimos quadrados usando-se vários valores de  $M_e^j$  até que o coeficiente angular seja igual a unidade. Os valores de  $C_o^j$  e  $M_o^j$  necessários ao ajuste de (15) devem ser colineares com o restante dos dados num gráfico  $\log (C_i^j) \times \log (M_i^j - M_e^j)$ . Assim, para cada valor  $M_e^j$  escolhido, procede-se ao ajuste dos dados à função (14) e resolvendo-a para qualquer valor de  $C_o^j$ , encontra-se  $M_o^j$ . Embora o valor do par ordenado ( $M_o^j, C_o^j$ ) não influencie os valores de  $D^i$  e  $M_e^j$  a serem encontrados, quando o valor de  $C_o^j$  aproxima-se daquele na amostra mais diferenciada i.e.,  $C_o^j$  é levemente maior que  $C_i^j$  (quando  $D^i > 1$ ), a ordenada da equação (15) e por conseguinte, o coeficiente angular, tornam-se muito sensíveis ao valor de  $M_e^j$  escolhido. Assegura-se assim, um menor intervalo de confiança para os valores de  $D^i$  e  $M_e^j$ . O próximo passo consiste em calcular-se a composição em termos de elementos maiores do cumulado, o qual é obtido através da regressão linear dos demais elementos maiores (y) versus o elemento maior j (x), substituindo-se  $M_e^j$  nas mesmas. Calculando-se a regressão linear do logaritmo dos demais elementos traço (y) contra o logaritmo do elemento traço "i" (x), o coeficiente de distribuição global para cada elemento pode ser calculado uma vez que o coeficiente angular das retas encontradas é igual a  $(D^j - 1) / (D^i - 1)$ . O valor de F pode ser encontrado usando-se a equação (2) para duas amostras quaisquer.

O método em si não fornece as fases minerais fracionadas. Entretanto, as mesmas podem ser facilmente obtidas, ao considerar-se um conjunto de equações lineares do tipo (5) e/ou (6). A resolução independente de ambos os conjuntos de equações pode excluir valores de coeficientes de distribuição (Kd) e/ou fases minerais impróprios.

#### O método de Pearce

Este método utiliza razões de elementos nos eixos coordenados, tendo sido introduzido por Pearce (1968, 1970) e, mais recentemente, revisto e estendido por Ernst *et al.* (1988), Russel & Nicholls (1988) e Nicholls (1988). As razões utilizadas são do tipo A/Z (y) e B/Z (x), onde A e B são elementos quaisquer (geralmente maiores) em proporções moleculares e Z é um elemento qualquer altamente incompatível (maior ou traço)



também expresso em proporções moleculares. Desta forma, Z, em quantidades absolutas, seria constante, fazendo com que a depleção dos elementos A e B (por integrarem as fases minerais fracionadas) também possa ser analisada em termos absolutos.

Num diagrama deste tipo, se atuante um processo de cristalização fracionada, os dados conformam uma reta que não passa pela origem e cuja inclinação é diretamente relacionada aos minerais fracionados. A identificação dos mesmos é feita por análise vetorial, comparando-se o vetor das amostras com o vetor dos vários minerais possíveis de serem fracionados, para aquele diagrama específico. Desta forma, num caso como a Figura 2, o desenvolvimento do *trend* representado pelo vetor M, pode unicamente ser relacionado ao fracionamento de olivina, uma vez que o mesmo forneceria uma reta com inclinação de 1.

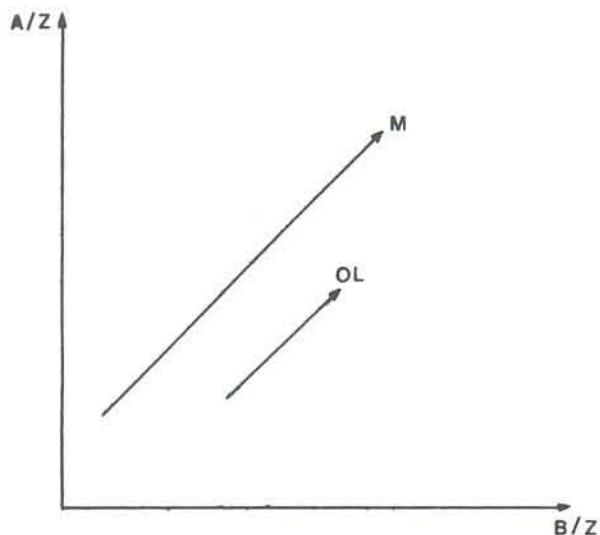


Figura 2 — Diagrama de Pearce (A/Z x B/Z) mostrando um *trend* magnético M cuja inclinação é a mesma que o vetor OL, representativo do fracionamento de olivina. Assim, M estaria relacionado unicamente ao fracionamento deste mineral.

#### FUSÃO PARCIAL

Para o caso de fusão parcial, num processo de *batch melting*, Holfmann & Feigenson (1983) introduziram um método baseado num diagrama de elementos traço do tipo  $C_1^i/C_1^j \times C_1^j$ , onde  $D^1 \neq 0$  e  $D^j \neq 0$  que fornece a razão da concentração dos minerais na rocha fonte e a variação relativa ao grau de fusão parcial. A autoconsistência dos resultados demonstra a operacionalidade do processo de fusão parcial como sendo responsável, através de variações do grau de fusão parcial, pelos teores dos elementos traço.

A função resultante, neste tipo de espaço, é:

$$C_1^i/C_1^j = C_1^i (D^j/C_0^j) + (C_0^i/(1 - P^j))/C_0^j \quad (16)$$

onde  $C_1^i$  = concentração do elemento traço altamente incompatível "i" na fusão;  $C_1^j$  = concentração do ele-

mento "j" na fusão;  $C_0^{i,j}$  = concentração do elemento "i" ou "j" na rocha fonte;  $P^j$  = proporção de cada mineral multiplicado pelo coeficiente de participação ( $K_d^j$ ) e  $D^j$  = coeficiente de distribuição global para as fases existentes na rocha fonte antes do episódio de fusão.

Quando da atuação deste processo, os dados conformarão uma reta cuja inclinação é dada por  $D^j/C_0^j$  e a intersecção com o eixo y por  $(C_0^i/(1 - P^j))/C_0^j$ . Observe-se que  $D^j$  e  $P^j$  podem ser convenientemente substituídos por  $D^j$  que é o coeficiente de distribuição global para as proporções das fases minerais no resíduo da fusão (Shaw, 1970).

Holfmann & Feigenson (1983) recomendam executar-se a correção para fracionamento utilizando-se elementos maiores através de equações lineares como (5). Tal procedimento é feito através da equação (2), utilizando-se os valores de F e  $D^j$  obtidos através dos elementos maiores, os quais seriam pouco afetados pelo processo de fusão parcial (Vieira Júnior, 1990a). A eliminação do efeito de cristalização fracionada evita a dispersão no gráfico em foco, tornando os valores dos coeficientes linear e angular da reta mais confiáveis.

A avaliação de  $P^j$  é feita através de equações lineares utilizando-se 5 óxidos ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaO}$  e  $\text{MgO}$ ) na forma de:

$$C_\alpha^j W_\alpha + C_\beta^j W_\beta + \dots = C_1^j \quad (17)$$

onde  $C_\alpha^j$  = concentração do elemento traço "j" nas fases  $\alpha$ ,  $\beta$ , etc.  $W_\alpha, W_\beta, \dots$  = proporções em peso das fases  $\alpha$ ,  $\beta$ , etc. que integram a fusão e  $C_1^j$  = concentração do elemento "j" na fusão.

Uma vez que se tenha avaliado  $P^j$ , obtém-se facilmente  $D^j/C_0^j$  e  $C_0^i/C_0^j$  sendo possível então obter-se a razão entre dois minerais da rocha fonte através da seguinte relação:

$$\frac{W}{W} = \frac{Kd^1 (D_2/C_0^j) - Kd^2 (D_1/C_0^j)}{Kd^2 (D_1/C_0^j) - Kd^1 (D_2/C_0^j)} \quad (18)$$

onde  $Kd^{1,2}$  corresponde aos coeficientes de partição para os elementos 1 ou 2 para as fases  $\alpha$ ,  $\beta$ , e  $D_{1,2}$  são coeficientes de distribuição global para os elementos 1 ou 2.

O método permite o cálculo da variação relativa do grau de fusão parcial entre as amostras uma vez que a equação (2) transforma-se para um elemento traço altamente incompatível em:

$$C_0^i/C_1^i = F \quad (19)$$

Valores absolutos de F podem ser estabelecidos se estimativas independentes de  $C_0^i$  na rocha fonte forem conhecidas.

#### MISTURA DE FASES

Este método foi introduzido por Langmuir *et al.* (1978) e consiste na execução de diagramas (elementos



maiores ou traço) do tipo  $C_l^i/C_l^j \times C_l^k/C_l^m$ . No caso de um processo de mistura qualquer (mistura de magmas, assimilação, etc.) os dados conformarão uma hipérbole do tipo:

$$Ax + Bxy + Cy + D = 0 \quad (20)$$

devendo o leitor reportar-se a Vieira Júnior (1990 a) para uma apresentação detalhada da equação (19).

Deve-se observar que se  $D^i = D^j$  e  $D^k = D^m$  ou se  $i/j$  e/ou  $k/m$  são razões isotópicas (e.g.  $Sr^{87} / Sr^{86}$ ), o diagrama não será afetado pelo processo de cristalização fracionada. Tal diagrama pode ser linearizado executando-se um outro do tipo  $C_l^i/C_l^j \times C_l^m/C_l^k$ . É importante notar que as assíntotas vertical e horizontal corresponderão aos teores das razões escolhidas no magma original e no contaminante ou magma misturado. Assim, além de demonstrar-se a exequibilidade do processo pela conformação da parábola e da reta, obtém-se as razões de elementos no magma original e no contaminante ou magma misturado. De posse das composições inicial e final (em termos de razões), poderemos facilmente calcular a percentagem de assimilação ou de mistura de magmas para cada amostra utilizando-se a equação (8). Executando-se diagramas de variação de uma das razões escolhidas versus demais elementos (maiores e traço), pode-se, então, calcular a composição em elementos maiores e traço do magma original e do contaminante ou magma misturado.

### CONSIDERAÇÕES FINAIS

Procedendo-se a uma comparação sumária entre os métodos inverso e direto, tem-se a impressão de que os métodos inversos possuem amplas vantagens sobre os diretos. Entretanto, numa análise mais aprofundada, verifica-se que igual número de limitações persistem em ambos os casos. A primeira limitação mais evidente é que todos os métodos inversos exigem uma alta coerência geoquímica dos dados, isto é, os dados não podem apresentar dispersão. Uma outra limitação importante diz respeito à escolha dos elementos altamente incompatíveis ( $D \ll 0$ ) exigido pelos métodos de Allègre *et al.* (1977), Pearce (1968) e Hofmann & Feigenson (1983). Elementos verdadeiramente incompatíveis (e.g. Ta, Hf, Th, etc.), além de não participarem da rotina analítica na grande maioria dos laboratórios, terão sua incompatibilidade restrita às rochas básicas e intermediárias. Isso se deve principalmente ao fato de que, em rochas ácidas, fases como epidoto e zircão constituem importantes minerais fracionados, fazendo com que tais elementos tenham sua incompatibilidade reduzida. Outra dificuldade relaciona-se ao fato de que elementos altamente incompatíveis são extremamente suscetíveis à alteração hidrotermal, intempérica e mesmo a diminutos graus de contaminação.

Especificamente em relação aos diagramas de Pearce, Russel & Nicholls (1988) propuseram que a escolha do elemento imóvel (= altamente incompatível) fosse realizada em função da correlação com outro elemento

também imóvel de tal forma que o diagrama resultante seja uma reta que passe pela origem. Entretanto, tal condição não implica a imobilidade destes elementos, mas tão somente que os coeficientes de distribuição global ( $D$ ) de ambos elementos sejam similares (Vieira Junior, 1990a). Por conseguinte, embora a razão entre eles tenha permanecido constante, suas concentrações absolutas podem ter sido aumentadas, diminuídas ou permanecido invariáveis.

Destas considerações poder-se-ia concluir que o método de Vieira Júnior (1990 b) possui amplas vantagens sobre os demais. Com efeito, por usar um elemento traço compatível e um elemento maior, as limitações inerentes aqueles métodos que se utilizam de elementos altamente incompatíveis não são aqui aplicáveis. Entretanto, seu uso também possui restrições, uma vez que se deve ter retas com pouca dispersão para que o valor de  $D^i$  encontrado apresente um pequeno intervalo de variabilidade.

Já os métodos diretos, em particular aqueles utilizando elementos maiores (equações lineares e mínimos quadrados), possuem como principal desvantagem o fato de que os minerais envolvidos devem ser arbitrados. Tal fato pode fornecer a falsa idéia de que estes métodos são pouco restritivos quanto às soluções encontradas. Porém, os minerais escolhidos, tanto quanto nos métodos inversos, devem ser compatíveis com dados petrográficos e dados experimentais, principalmente aqueles de diagramas de fase. Outra vantagem dos métodos de balanço de massa é que os mesmos são pouco afetados por processos incipientes de intemperismo, hidrotermalismo e contaminação, contrapondo-se assim, ao procedimento dos elementos traço incompatíveis, fortemente influenciados por estes processos. Embora a coerência geoquímica dos dados (*i.e.*, boa correlação) não constitua um pressuposto necessário à aplicação dos métodos de equações lineares ou mínimos quadrados, as amostras inicial e final devem ser escolhidas sobre *trends* mais ou menos definidos nos diagramas de variação. Tal procedimento, além de zelar pela representatividade do modelamento, também assegura a escolha daquelas composições que possuam um conjunto de minerais envolvidos constantes (=  $D$  constante para todos os elementos).

É importante ressaltar que inexistem métodos únicos, infalíveis, possíveis de serem usados em todos os casos. Para cada caso, deve-se proceder a um estudo detalhado, primeiramente visando à identificação dos processos magmáticos atuantes (Vieira Junior, 1990a) e, posteriormente, da interferência de outros processos menores que possam, potencialmente, reduzir a eficácia de determinado método. Como regra, se escolhido qualquer método inverso (que geralmente opera sobre elementos traço), deve-se proceder a um balanço de massa através dos elementos maiores de forma que a composição química global da rocha possa ser explicada integralmente pelo processo escolhido. Para o caso da não utilização de qualquer método inverso, deve-se primeiro executar um balanço de massa para elementos maiores e, de posse dos parâmetros calculados, modelar-se os ele-



mentos traço disponíveis. Em quaisquer dos casos, se verificado um desacoplamento entre elementos maiores e traço, a superposição de outros processos magmáticos deve ser cuidadosamente examinada antes de optar-se pela não operacionalidade do processo. Ainda em relação ao desacoplamento, é possível, utilizando-se os parâmetros obtidos a partir do balanço de massa em elementos maiores, proceder-se à correção para o processo atuante sobre os elementos traço. Esta prática é particularmente útil para o processo de cristalização fracionada, onde os parâmetros  $F$  e as percentagens em peso dos minerais fracionados, calculados a partir do balanço de massa, são usados para calcular  $C_o^i$  (para cada elemento traço) utilizando a equação (2) (Hofmann & Feigenson, 1983). Desta forma, corrigem-se todos os elementos traço para a cristalização fracionada, o que permite verificar suas variações em relação a outros processos concorrentes que não tenham significativamente afetado os elementos maiores.

Como última consideração, deve-se ter sempre em mente que a quantificação de qualquer processo magmático não constitui evidência da operação do mesmo, mas sim que a variação dos dados disponíveis é compatível com aquele processo.

**Agradecimentos** — O autor é grato às geólogas C. C. Porcher e A. Tommasi pela revisão crítica do manuscrito; ao Professor Milton L.L. Formoso pelas críticas e sugestões ao texto e ao Professor Luis A.D. Fernandes pela versão do *Abstract*.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Allègre, C.J.; Treuil, M.; Minster, J.F.; Minster, B. & Albarède, F. 1977. Systematic use of trace element in igneous process. Part I: Fractional crystallization processes in volcanic suites. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, **60**: 57-75.
- Depaolo, D.J. 1981. Trace element and isotopic effects of combined wallrock assimilation and fractional crystallization. *Earth and Planetary Science Letters*, **53**: 189-202.
- Ernst, R.E.; Fonler, A.D.; Pearce, T.H. 1988. Modelling of igneous fractionated and other processes using Pearce diagrams. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, **100**: 12-18.
- Hofmann, A.W. & Feigenson, M.D. 1983. Case studies on the origin of basalt. I. Theory and reassessment of Grenada basalts. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, **84**: 382-389.
- Keilis-Borok, V.I. & Yanovskaya, T.B. 1967. Inverse problems of seismology. *Geophysical Journal*, **13**: 13-223.
- Langmuir, C.H.; Vocke, R.D. & Hanson, G.N. 1978. A general mixing equation with applications to Iceland basalts. *Earth and Planetary Science Letters*, **37**: 380-392.
- Mantovani, M.S.M. & Hawkesworth, C.J. 1988. Crustal contamination: some preliminary results. *Revista Brasileira de Geociências*, **18**: 27-32.
- Minster, J-F. & Allègre, C.J. 1978. Systematic use of trace elements in igneous processes; Part III: Inverse problem of batch partial melting in volcanic suites. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, **68**: 37-52.
- Minster, J.B.; Treuil, M. & Allègre, C.J. 1977. Systematic use of trace elements in igneous rocks: Part II. Inverse problem of the fractional crystallization process in volcanic suites. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, **61**: 49-77.
- Nicholls, J. 1988. The statistics of Pearce element diagrams and the Chayes closure problem. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, **99**: 11-24.
- O'Hara, M.I. 1977. Geochemical evolution during fractional crystallization of a periodically refilled magma chamber. *Nature*, **266**: 503-507.
- & Mathews, R.E. 1981. Geochemical evolution in an advancing, periodically replenished, periodically tapped, continuously fractionated magma chamber. *Journal of Geological Society of London*, **138**: 237-277.
- Pearce, T.H. 1968. A contribution to the theory of variation diagrams. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, **19**: 142-157.
- 1970. Chemical variations in the palisades sill. *Journal of Petrology*, **11**: 15-32.
- Russel, J.K. & Nicholls, J. 1988. Analysis of petrologic hypothesis with Pearce element ratios. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, **99**: 25-35.
- Shaw, D.W. 1970. Trace element fractionation during anatexis. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **34**: 237-243.
- Stormer Jr.; J.C. & Nicholls, J. 1978. XLFRAC: a program for the interactive testing of magmatic differentiation models. *Computers Geosciences*, **4**: 143-159.
- Vieira Junior, N. 1990 a. *Processos magmáticos: I. Um Algoritmo de identificação*. Pesquisas, **23**.
- 1990 b. *A new method to evaluate fractional crystallization in igneous rocks*. Submetido ao Journal of Geology.
- Wright, T.L. & Doherty, P.C. 1970. A linear programming and least squares computer method for solving petrologic mixing problems. *Geological Society of America Bulletin*, **81**: 1995-2008.